



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenl gungsschrift  
⑩ DE 196 02 301 A 1

⑤① Int. Cl.<sup>8</sup>:  
**C 07 F 9/6574**  
C 07 F 9/6584  
C 07 F 9/141  
C 07 C 47/02  
C 07 C 47/12  
C 07 C 45/50  
B 01 J 31/22

②① Aktenzeichen: 196 02 301.7  
②② Anmeldetag: 23. 1. 96  
②③ Offenlegungstag: 25. 7. 96

DE 196 02 301 A 1

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①  
24.01.95 JP P 8924/95

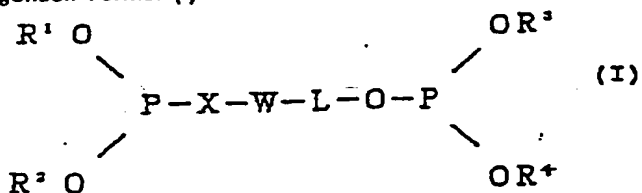
⑦① Anmelder:  
Mitsubishi Chemical Corp., Tokio/Tokyo, JP

⑦④ Vertreter:  
TER MEER-MÖLLER-STEINMEISTER & Partner,  
Patentanwälte, 81679 München

⑦② Erfinder:  
Sato, Keiichi, Yokohama, Kanagawa, JP; Takahashi,  
Eitaro, Yokohama, Kanagawa, JP; Tanihara,  
Yoshifumi, Yokohama, Kanagawa, JP; Wada,  
Yasuhrio, Yokohama, Kanagawa, JP

⑤④ Bisphosphitverbindung und Verfahren zur Herstellung von Aldehyden

⑤⑦ Beschrieben werden eine Bisphosphitverbindung der folgenden Formel (I)



worin bedeuten:

W eine substituierte oder unsubstituierte Arylengruppe,  
L eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl- oder  
Alkenylengruppe,  
X ein Sauerstoffatom,  
R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup>, welche gleich oder verschieden sind, jeweils eine  
substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Aryl-, Alkylaryl-,  
Arylalkyl- oder alicyclische Gruppe, oder R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> und/oder  
R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> sind unter Bildung eines Rings miteinander  
verbunden;  
sowie ein Verfahren zur Herstellung von Aldehyden unter  
Verwendung eines dieser Bisphosphitverbindung enthalten-  
den Katalysats.

DE 196 02 301 A 1

Die folgenden Angaben sind dem Anmelder der eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 05. 96 602 030/490

21/31

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine neue Bisphosphitverbindung und ein Verfahren zur Herstellung von Aldehyden durch Unterziehen einer olefinischen Verbindung einer Hydroformylierungsreaktion in Gegenwart einer solchen Phosphitverbindung und ein Metall der Gruppe VIII enthaltenen Katalysators.

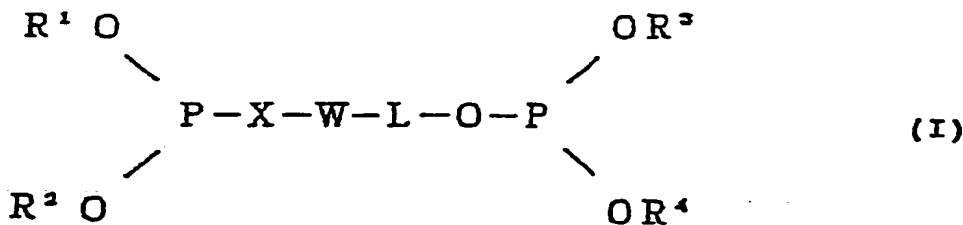
Die Reaktion, welche die Umsetzung einer olefinischen Verbindung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators in einem Lösungsmittel zur Herstellung von Aldehyden oder Alkoholen als deren hydrierte Produkte umfaßt, ist als Hydroformylierungsreaktion gut bekannt. Es ist üblich, als Katalysator einen löslichen Komplex eines Metalls der Gruppe VIII mit einer organischen Phosphorverbindung als einem Liganden zu verwenden. Der zusammen mit der Metallkomponente des Katalysators verwendete Ligand ergibt einen wesentlichen Einfluß auf die katalytische Reaktion. Ebenso ist es bei der Hydroformylierungsreaktion gut bekannt, daß die katalytische Aktivität und die Selektivität wesentlich durch den Liganden beeinflußt werden. Um die Hydroformylierungsreaktion industriell vorteilhaft durchzuführen, ist es wichtig, die katalytische Aktivität und die Selektivität des Produkts zu verbessern. Daher wurden zu diesem Zweck umfangreiche Bemühungen unternommen, um den Liganden zu gestalten.

Es sind zahlreiche Phosphitverbindungen als Gruppe von Phosphorverbindungen bekannt, welche als Liganden verwendet werden können. Zusätzlich zu Monophosphiten, wie Trialkylphosphiten oder Triarylphosphiten, sind zahlreiche Phosphitverbindungen einschließlich Polyphosphiten mit mehreren koordinierenden Phosphor-Atomen in deren Molekülen vorgeschlagen worden. Beispielsweise beschreiben die JP-A-1 16 587/1987 und 116 535/1987 Bisphosphitverbindungen, welche in ihren Molekülen zwei Phosphor-Atome enthalten. Weiterhin beschreibt die JP-A-178 779/1993 Bisphosphitverbindungen mit einer (3-Naphthylgruppe oder einer Phenylgruppe, welche in einer speziellen Position substituiert sind.

Wie erwähnt, sind zahlreiche Phosphitverbindungen als für die Hydroformylierungsreaktion zu verwendender Ligand vorgeschlagen worden. Jedoch ist die Selektivität des erwünschten Produkts, welches bei der Hydroformylierungsreaktion unter Verwendung dieser Verbindungen gebildet wird, nicht notwendigerweise zufriedenstellend gewesen, und die Bildung von Nebenprodukten brachte hinsichtlich der kommerziellen Produktion einen ökonomischen Nachteil. Unter solchen Nebenprodukten sind durch Reduktion einer olefinischen Verbindung mit Wasserstoff ohne Hydroformylierungsreaktion gebildete Paraffine besonders wertlos, da sie nur als Kraftstoffe verwendbar sind. Daher war es erwünscht, einen Phosphitliganden zu entwickeln, welcher nicht eine solche Reduktionsreaktion als Nebenreaktion verursacht.

Bei der Suche nach einem effektiven Liganden zur Verbesserung und Aufrechterhaltung der katalytischen Aktivität und der Selektivität des erwünschten Produkts bei der Hydroformylierungsreaktion haben die Erfinder der vorliegenden Anmeldung eine neue nichtsymmetrische Bisphosphitverbindung mit einer bestimmten spezifischen Struktur sowie weiterhin herausgefunden, daß wenn eine solche Verbindung als Ligand verwendet wird, hinsichtlich der katalytischen Aktivität für die Hydroformylierungsreaktion und der Selektivität eines geradketigen Isomeren als ein Aldehydprodukt gute Ergebnisse erzielt und gleichzeitig die Reduktionsreaktion als Nebenreaktion unterdrückt werden können. Die vorliegende Erfindung wurde auf Grundlage dieser Erkenntnisse vervollständigt.

Gemäß einem ersten Aspekt sieht die vorliegende Erfindung eine Bisphosphitverbindung der folgenden Formel (I) vor:



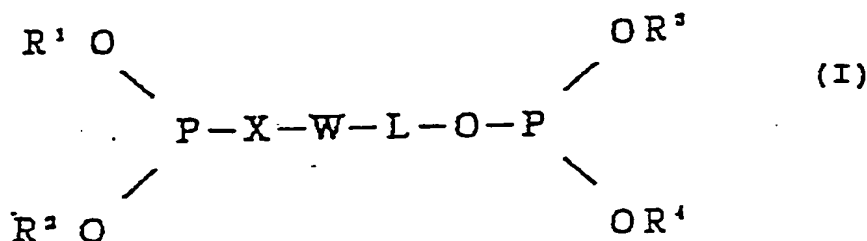
worin bedeuten:

W eine substituierte oder unsubstituierte Arylengruppe,

L eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl- oder Alkenylengruppe, X ein Sauerstoffatom,

$R^1$  bis  $R^4$ , welche gleich oder verschieden sind, jeweils eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Arylalkyl- oder alicyclische Gruppe, oder  $R^1$  und  $R^2$  und/oder  $R^3$  und  $R^4$  sind unter Bildung eines Rings miteinander verbunden.

Gemäß einem zweiten Aspekt sieht die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Aldehyden vor, umfassend die Umsetzung einer olefinischen Verbindung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Metalls der Gruppe VIII und einer Phosphitverbindung enthaltenen Katalysators zur Erzielung der korrespondierenden Aldehyde, wobei als Phosphitverbindung eine Bisphosphitverbindung der folgenden Formel (I) verwendet wird:



worin bedeuten:

W eine substituierte oder unsubstituierte Arylengruppe,

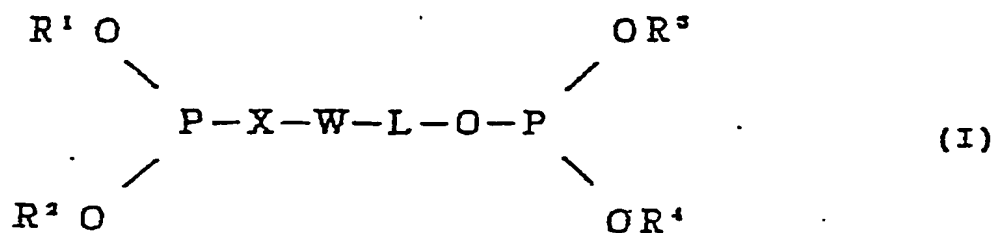
L eine substituierte oder unsubstituierte Alkylen- oder Alkenylengruppe,

X ein Sauerstoffatom,

R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup>, welche gleich oder verschieden sind, jeweils eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Arylalkyl- oder alicyclische Gruppe, oder R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> und/oder R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> sind unter Bildung eines Rings miteinander verbunden.

Nachfolgend wird die Erfindung näher erläutert.

Die erfindungsgemäße Phosphitverbindung ist eine neue Bisphosphitverbindung der Formel (I)

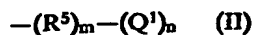


In der Formel (I) ist die durch W angegebene organische Gruppe eine substituierte oder unsubstituierte Arylengruppe, wie eine substituierte oder unsubstituierte Phenyl-, Naphthyl- oder Anthracenylengruppe. Unter diesen sind eine substituierte oder unsubstituierte 1,2-Phenyl-, 1,2-Naphthyl- und 2,3-Naphthylengruppe bevorzugt. Der Substituent von W kann beispielsweise eine geradkettige oder verzweigt-kettige Alkylgruppe mit 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie etwa Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl oder Pentyl, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie etwa Methoxy oder Ethoxy oder eine Arylgruppe mit 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 14 Kohlenstoffatomen, wie Phenyl sein. Es können ein bis drei solcher Substituenten am aromatischen Ring der Arylengruppe vorliegen. Insbesondere umfaßt W beispielsweise eine 1,2-Phenylengruppe, 1,3-Phenylengruppe, 4-t-Butyl-1,2-phenylengruppe, 4-Methoxy-1,2-phenylengruppe, 3,5-Dimethyl-1,2-phenylengruppe, 1,2-Naphthylengruppe, 1,3-Naphthylengruppe, 2,3-Naphthylengruppe, 1,8-Naphthylengruppe, 3-t-Butyl-1,2-naphthylengruppe, 3,6-Di-t-butyl-1,2-naphthylengruppe, 1,2-Anthracenylengruppe, 2,3-Anthracenylengruppe und eine 1-(1-Naphthyl)-2,3-naphthylengruppe. Unter diesen sind eine 1,2-Phenylengruppe, 4-t-Butyl-1,2-phenylengruppe und 3,5-Dimethyl-1,2-phenylengruppe bevorzugt.

Die durch L angegebene organische Gruppe ist eine substituierte oder unsubstituierte Alkylen- oder Alkenylengruppe, welche vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweist. Der Substituent für L kann beispielsweise eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl oder Pentyl, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie Methoxy oder Ethoxy, eine Arylgruppe mit 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 14 Kohlenstoffatomen, wie Phenyl, sein. Insbesondere umfaßt beispielsweise eine Methylengruppe, 1,2-Ethylengruppe, Methylmethylengruppe, Phenylmethylengruppe, 1,3-Propylengruppe, Isopropylmethylengruppe, cis-Vinylengruppe und ein trans-Vinylengruppe.

In der obigen Formel (I) ist X ein Sauerstoffatom. Die vernetzende Struktur —W—L— für die zwei Phosphitgruppen kann jede wahlweise Kombination der oben beschriebenen Gruppen W und L sein. Es ist jedoch bevorzugt, daß das X-Atom und das O-Atom durch 4 bis 10 kovalente Bindungen über W und L voneinander getrennt sind. Das Konzept der kovalenten Bindung sollte hier so verstanden werden, daß solche aromatischen Bindungen, wie eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung zwischen zwei benachbarten Kohlenstoffatomen im Benzolring, eingeschlossen sind. Bei einer bevorzugteren Struktur ist W eine Arylengruppe, bei der zwei Kohlenstoffatome an einem aromatischen Ring, welche mit X und L verbunden sind, zueinander benachbart sind. Insbesondere ist es eine Struktur entsprechend 2-Hydroxymethylphenol, 2-Hydroxymethyl-5-t-butylphenol, 2-Hydroxymethyl-4,6-dimethylphenol, 2-(2-Hydroxyethyl)phenol oder 2-(2-Hydroxyethyl)-4,6-dimethylphenol.

Jedes von R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup>, welche gleich oder verschieden sind, ist eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Arylalkyl- oder alicyclische Gruppe, oder R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> und/oder R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> sind unter Bildung eines Rings miteinander verbunden. Jedes von R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> ist vorzugsweise eine Gruppe der folgenden Formel (II):



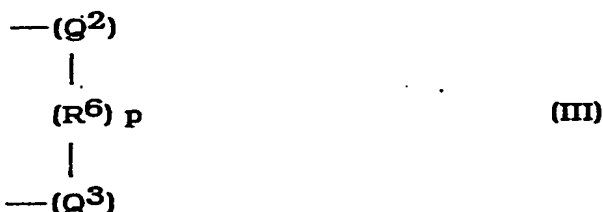
In der Formel (II) ist die durch  $Q^1$  angegebene organische Gruppe eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe, wie Phenyl, Naphthyl oder Anthracenyl, eine substituierte oder unsubstituierte Arylengruppe, wie Phenylen, Naphthylen oder Anthracenyl, oder eine substituierte oder unsubstituierte Cycloalkylgruppe, wie Cyclohexyl oder Cyclooctyl, und  $Q^1$  kann in jedem von  $R^1$  und  $R^3$  in der Formel (I) direkt oder über einen Substituenten an  $Q^1$  mit dem zu  $R^2$  oder  $R^4$  in der Formel (I) benachbarten Phosphorsauerstoffatom eine kovalente Bindung bilden. Der Substituent für  $Q^1$  kann beispielsweise eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl oder Pentyl, oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie Methoxy oder Ethoxy, oder eine Arylgruppe mit 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 14 Kohlenstoffatomen, wie Phenyl, sein. Es können 1 bis 3 solcher Substituenten am aromatischen Ring der Arylgruppe vorliegen.

Die durch  $R^5$  angegebene organische Gruppe ist eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl- oder Alkenylengruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen.  $R^5$  kann in jedem von  $R^1$  und  $R^3$  in der Formel (I) direkt oder über einen Substituenten an  $R^5$  mit dem zu  $R^2$  oder  $R^4$  in der Formel (I) benachbarten Phosphorsauerstoffatom eine kovalente Bindung bilden. Der Substituent für  $R^5$  kann beispielsweise eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl oder Pentyl, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie Methoxy oder Ethoxy, oder eine Arylgruppe mit 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 14 Kohlenstoffatomen, wie Phenyl, sein. Es können ein bis drei solcher Substituenten an dem aromatischen Ring der Arylgruppe vorliegen.

In der Formel (II) ist  $m$  und  $n$  jeweils eine ganze Zahl von 0 oder 1, wobei mindestens eines dieser 1 ist. Wenn  $j$  doch  $R^1$  und  $R^2$  oder  $R^3$  und  $R^4$  aneinander gebunden sind, können  $m$  und  $n$  in  $R^2$  oder  $R^4$  gleichzeitig 0 sein. In einem solchen Fall ist  $R^1$  oder  $R^3$  direkt oder über einen Substituenten mit dem Phosphorsauerstoffatom verbunden.

Eine bevorzugte Struktur für jedes von  $R^1$  bis  $R^4$  ist eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe, insbesondere ist es eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe, wie substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl, Naphthyl oder Anthracenyl. Der Substituent für jedes von  $R^1$  bis  $R^4$  kann beispielsweise eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl oder Pentyl, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie Methoxy oder Ethoxy, eine Arylgruppe mit 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 14 Kohlenstoffatomen, wie Phenyl, sein. Es können 1 bis 3 solcher Substituenten an dem aromatischen Ring der Arylgruppe vorliegen.

Eine weitere bevorzugte Struktur für  $R^1$  bis  $R^4$  ist eine Struktur, bei der  $R^1$  und  $R^2$  und/oder  $R^3$  und  $R^4$  zusammen eine einzelne Arylengruppe bilden, welche einen Substituenten aufweisen kann, wie 1,2-Phenylene, oder eine Struktur mit zwei Arylengruppen, welche wie durch die folgende Formel (III) angegeben, verbunden sind:



In der Formel (III) ist die durch jedes von  $Q^2$  und  $Q^3$  angegebene organische Gruppe eine substituierte oder unsubstituierte Arylengruppe, wie substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl, Naphthylen oder Anthracenyl.  $Q^2$  und  $Q^3$  können gleich oder verschieden sein. Der Substituent für jedes von  $Q^2$  und  $Q^3$  kann beispielsweise eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl oder Pentyl, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie Methoxy oder Ethoxy, und eine Arylgruppe mit 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 14 Kohlenstoffatomen, wie Phenyl, sein. Es können ein bis drei solcher Substituenten an jedem aromatischen Ring der zwei Arylgruppen vorliegen.

Die durch  $R^6$  angegebene Struktur ist eine zweiwertige vernetzende bzw. verbindende Gruppe, wie eine substituierte oder unsubstituierte Alkylengruppe, wie Methylen, Hydroxymethylen oder Hydroxyphenylmethylen, eine CO-Gruppe der Ketonform, ein Sauerstoffatom in der Etherform, eine substituierte oder unsubstituierte Aminogruppe, wie  $NH$ ,  $NMe$  oder  $NPh$ , ein Schwefelatom in Thioetherform, eine SO-Gruppe in Sulfoxidform oder eine  $SO_2$ -Gruppe in Sulfonform. (Me bedeutet eine Methylgruppe und Ph bedeutet eine Phenylgruppe.)

In der Formel (III) ist  $p$  eine ganze Zahl von 0 oder 1 und  $p = 0$  bedeutet, daß  $Q^2$  und  $Q^3$  direkt über eine kovalente Bindung verbunden sind.

Eine bevorzugtere Struktur jedes von  $R^1$  bis  $R^4$  ist eine Phenylgruppe mit einer Kohlenwasserstoffgruppe zumindest an der o-Position oder eine (3-Naphthylgruppe mit einer Kohlenwasserstoffgruppe zumindest an der 3-Position.

Die Phenylgruppe mit einer Kohlenwasserstoffgruppe an der o-Position kann beispielsweise 2-t-Butylphenyl, 2,4-Di-t-butylphenyl, 2-Isopropylphenyl, 2-t-Amylphenyl, 2,4-Di-t-amylphenyl, 2-s-Butylphenyl, 6-t-Butyl-2,4-dimethylphenyl, 2-t-Butyl-4-methoxyphenyl, 2-t-Butyl-4-phenylphenyl, 2-t-Butyl-4-tolyl, 2-t-Butyl-4-(methoxycarbonyl)phenyl

oder 2-Phenylphenyl sein.

In ähnlicher Weise kann die (3-Naphthylgruppe mit einer Kohlenwasserstoffgruppe an der 3-Position beispielsweise 3-t-Butyl-2-naphthyl, 3,6-Di-t-butyl-2-naphthyl, 3,6,8-Tri-t-butyl-2-naphthyl, 3-Isopropyl-2-naphthyl, 3,6-Diisopropyl-2-naphthyl, 3,6,8-Triisopropyl-2-naphthyl, 3-t-Amyl-2-naphthyl, 3,6-Di-t-amyl-2-naphthyl oder 3,6,8-Tri-t-amyl-2-naphthyl sein.

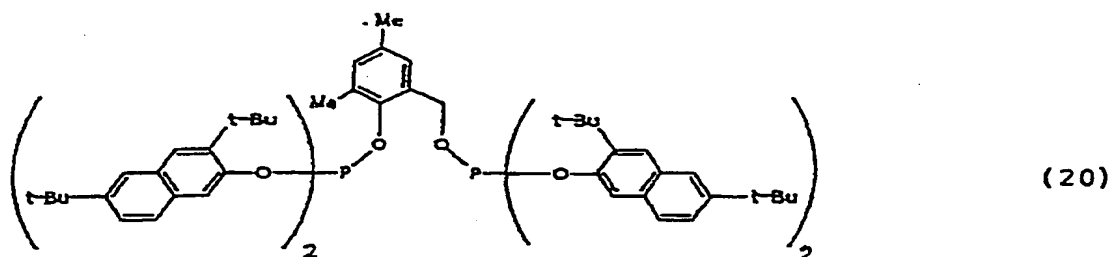
Eine weitere bevorzugtere Struktur für  $R^1$  bis  $R^4$  kann eine Struktur sein, worin  $R^1$  und  $R^2$  und/oder  $R^3$  und  $R^4$  zusammen eine einzelne Arylengruppe, welche einen Substituenten aufweisen kann, bilden, wie 1,2-Phenylen, oder eine Struktur mit zwei Arylengruppen, welche wie durch die folgende Formel (IV) angegeben verbunden sind:

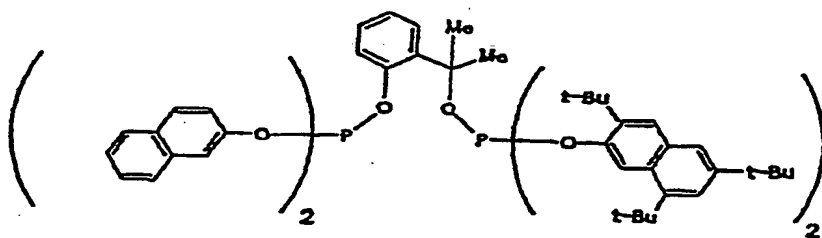
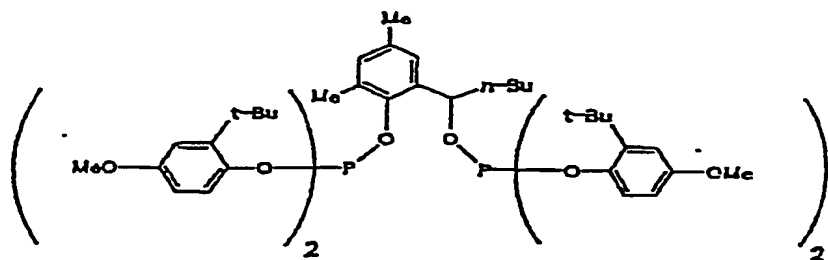
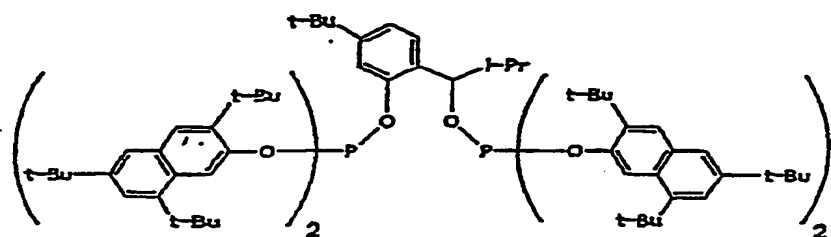
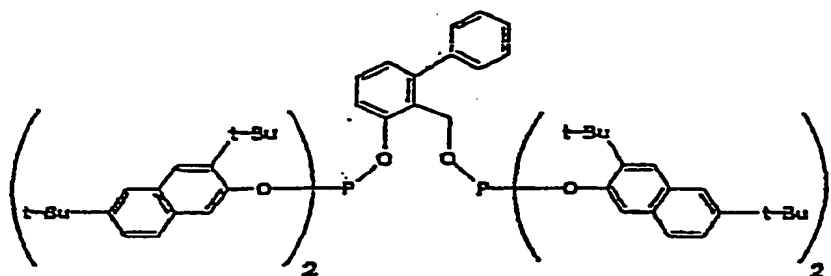
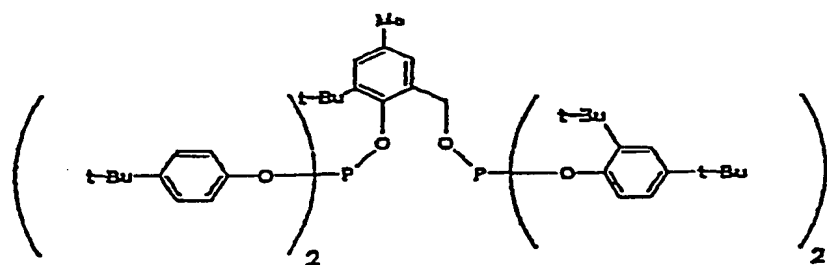


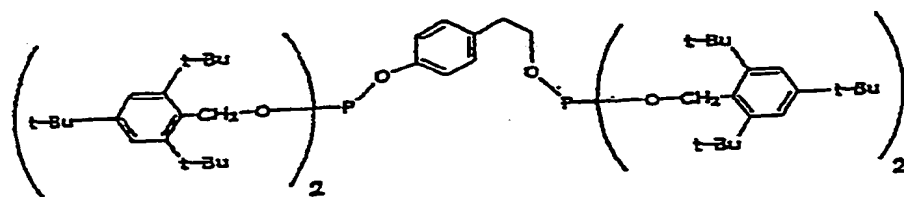
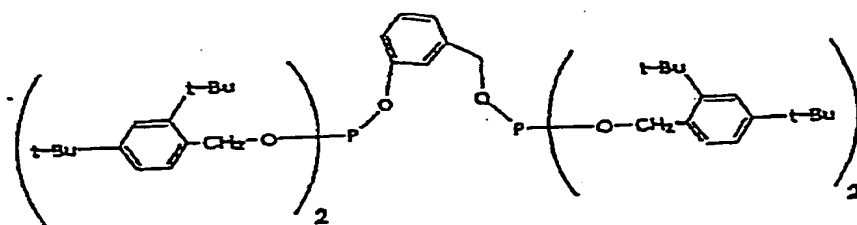
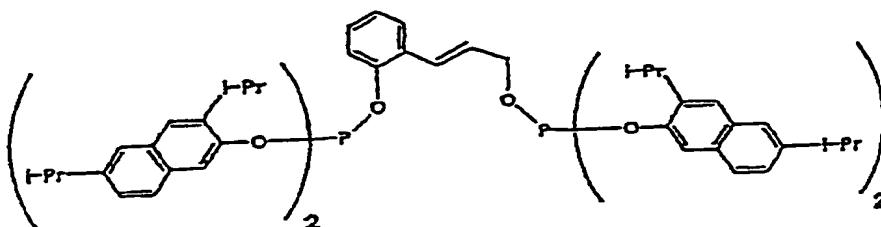
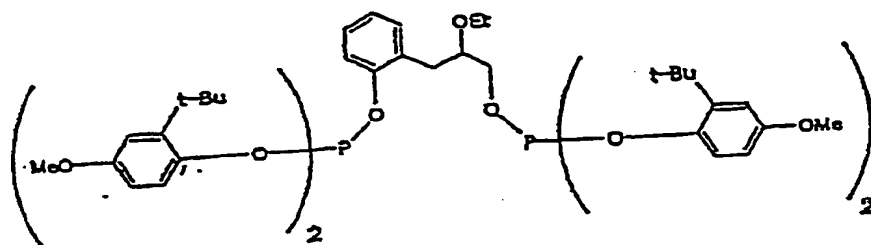
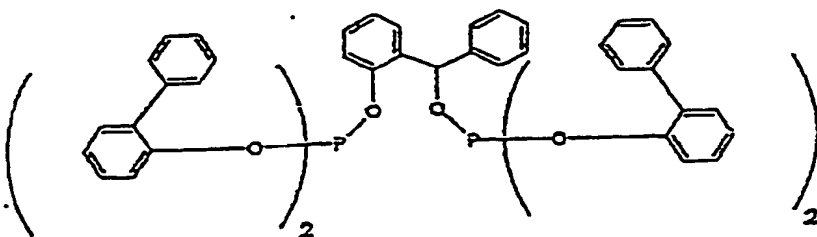
In der Formel (W) bedeutet die durch  $Q^5$  und  $Q^6$  jeweils angegebene organische Gruppe eine substituierte oder unsubstituierte Arylengruppe, wobei  $Q^5$  und  $Q^6$  aneinander an deren o-Positionen durch eine kovalente Bindung gebunden sind.  $Q^5$  und  $Q^6$  können gleich oder verschieden sein. Der Substituent für jedes von  $Q^5$  und  $Q^6$  kann beispielsweise eine geradkettige oder verzweigt-kettige Alkylgruppe mit 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl oder Pentyl, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie Methoxy oder Ethoxy, und eine Arylgruppe mit 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 14 Kohlenstoffatomen, wie Phenyl sein. Es können eins bis drei solcher Substituenten an jedem aromatischen Ring der zwei Arylengruppen vorliegen.

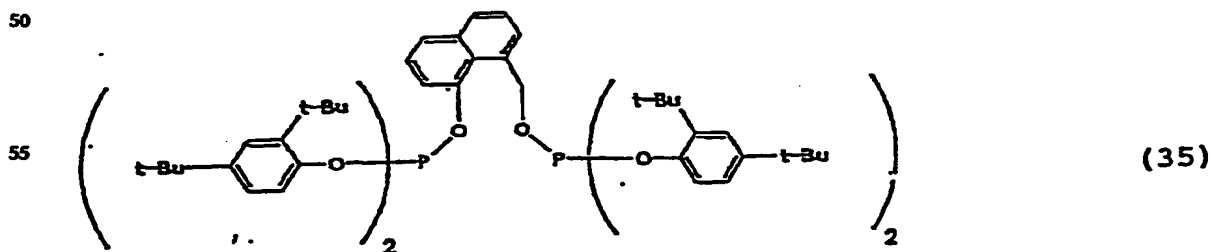
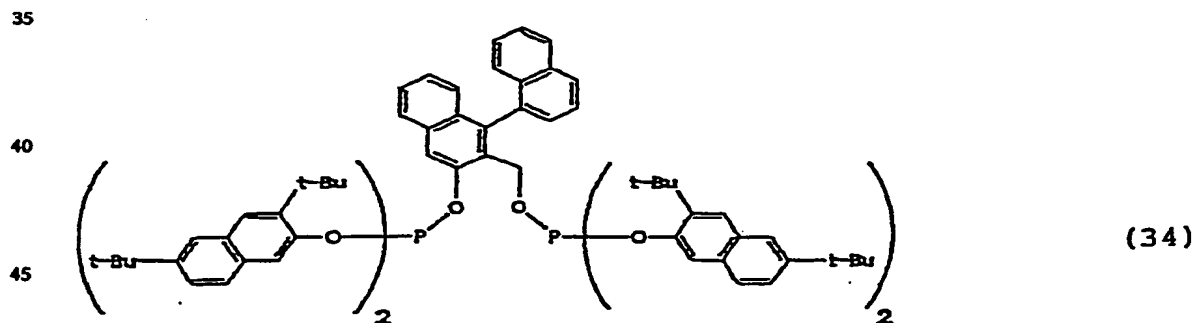
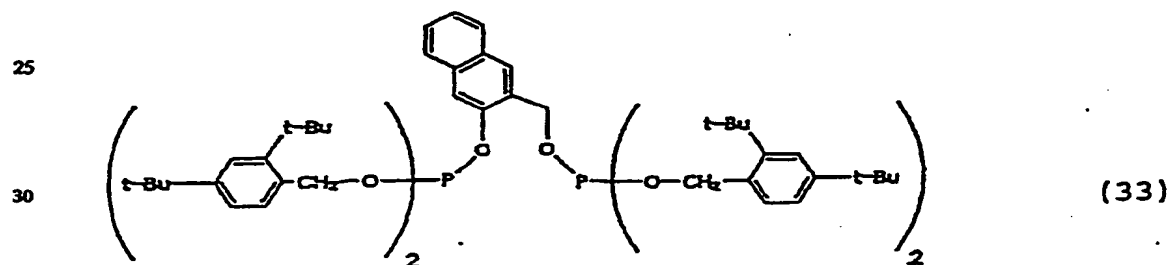
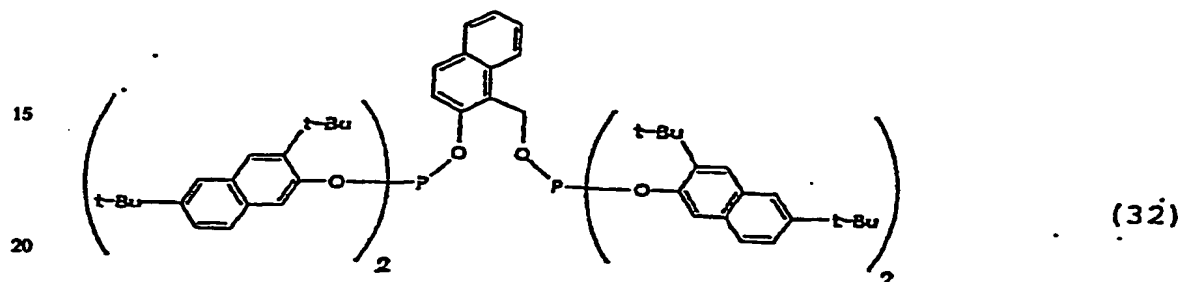
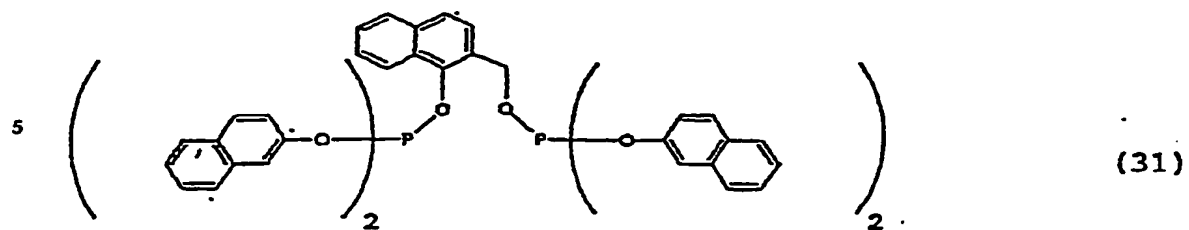
Die einzelne Arylengruppe, welche einen Substituenten aufweisen kann, kann beispielsweise 1,2-Phenylen sein, und die Gruppe der Formel (IV) kann beispielsweise eine 2,2'-Biphenylengruppe, eine 3,3',5,5'-Tetra-t-butyl-2,2'-biphenylengruppe oder eine 3,3'-Di-t-butyl-5,5'-dimethoxy-2,2'-biphenylengruppe als eine bevorzugte Struktur sein.

Typische Beispiele der erfindungsgemäßen Bisphosphitverbindung der Formel (1) sind nachstehend angegeben.

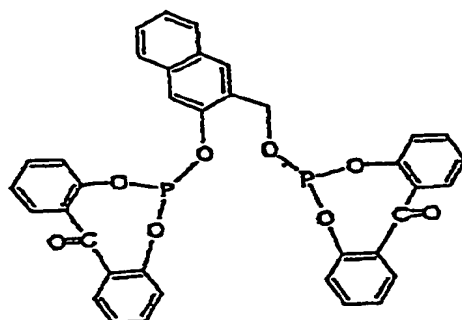
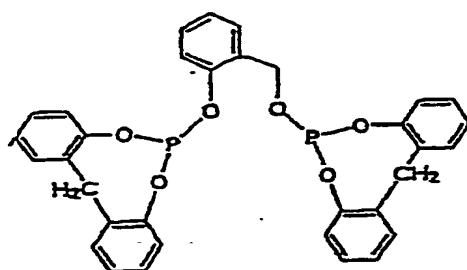
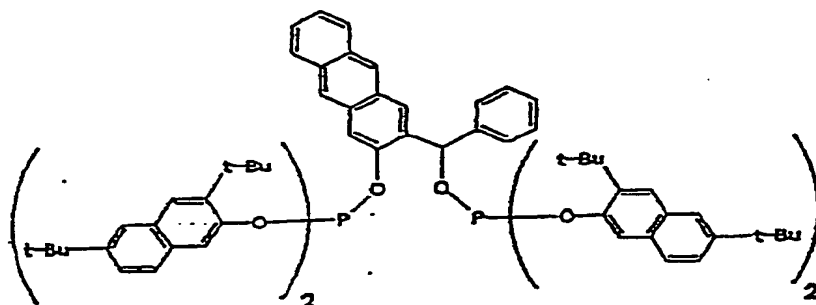
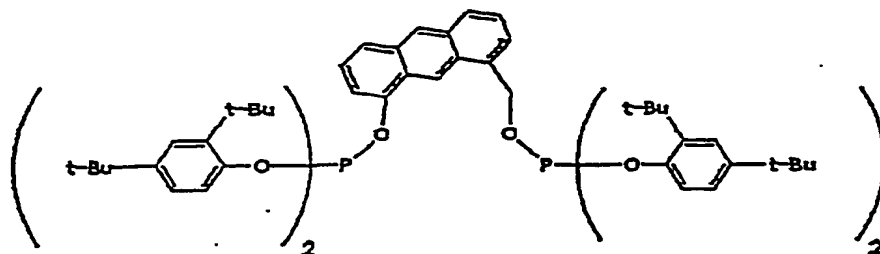
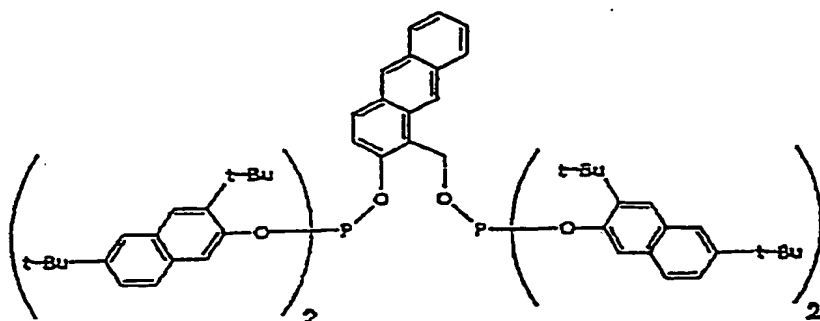


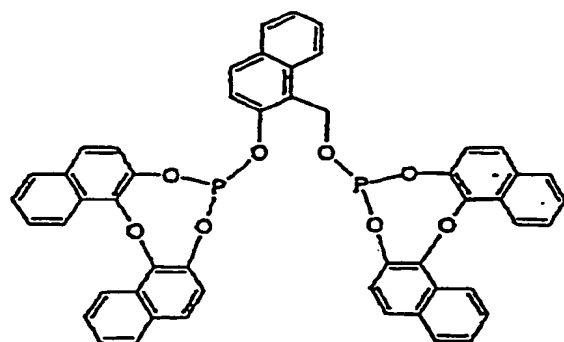




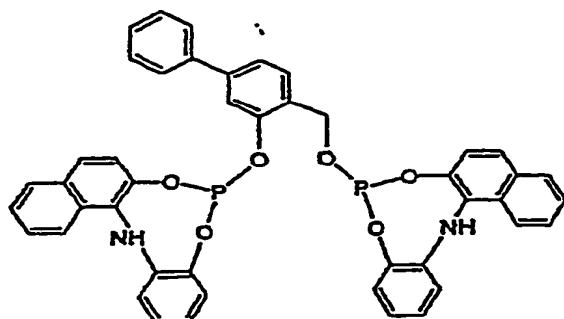




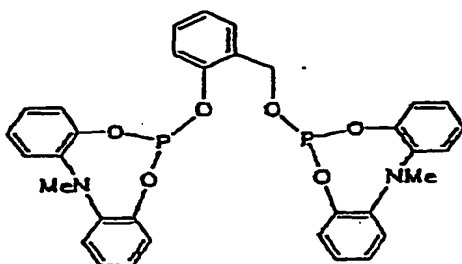




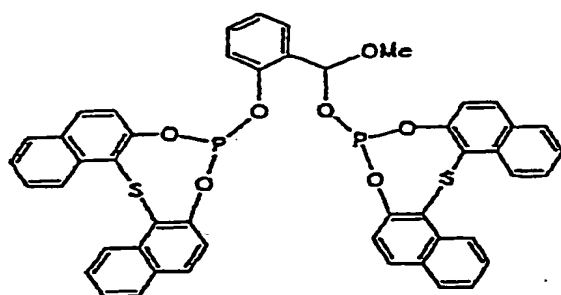
(41)



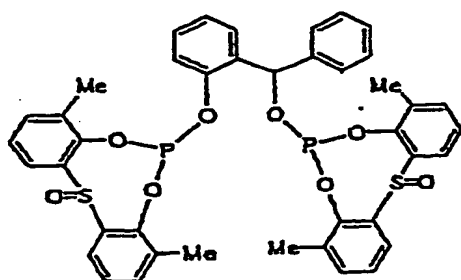
(42)



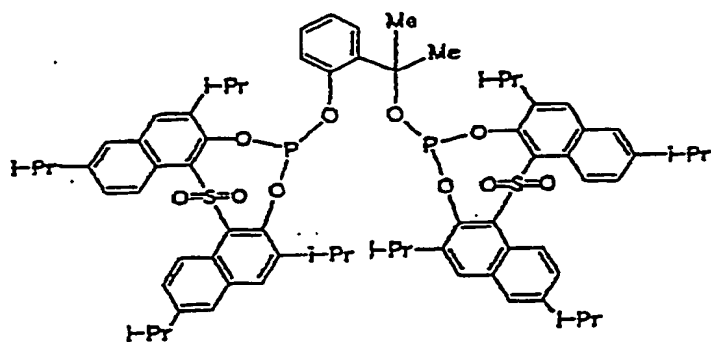
(43)



(44)



(45)

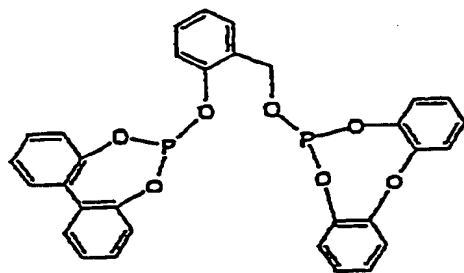


(46)

5

10

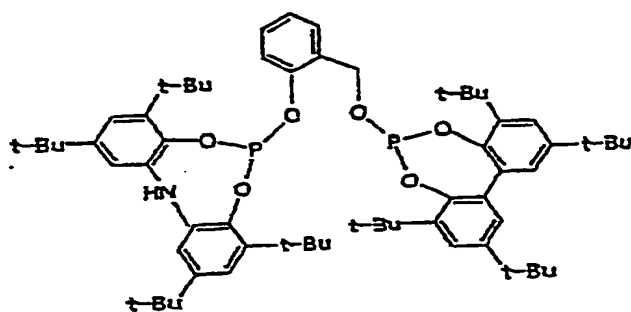
15



(47)

20

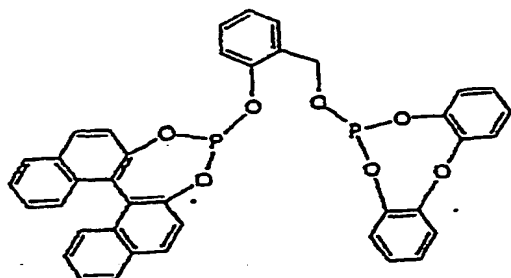
25



(48)

30

35

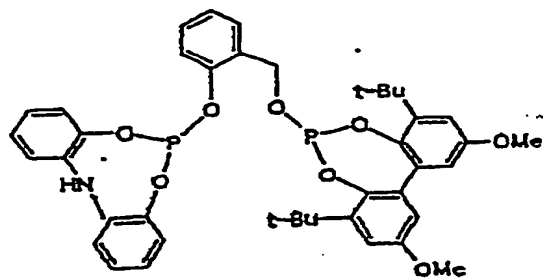


(49)

40

45

50

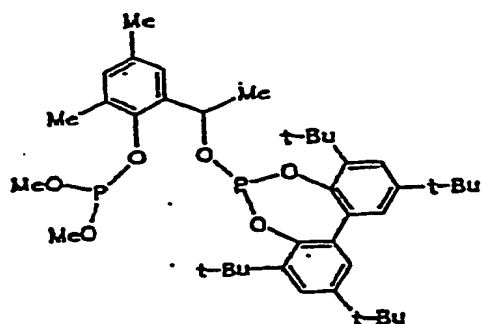
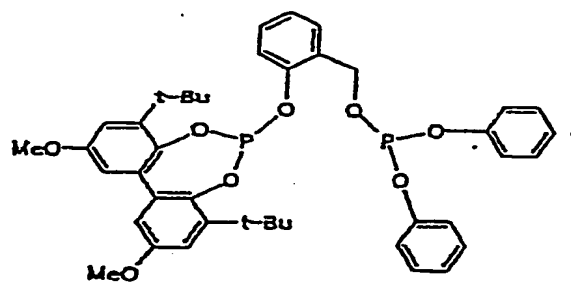
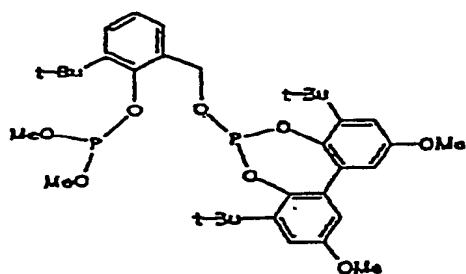
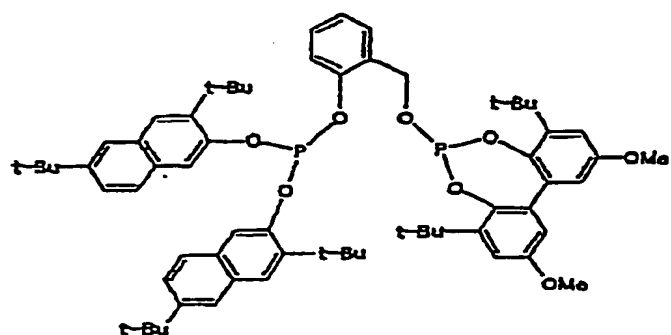
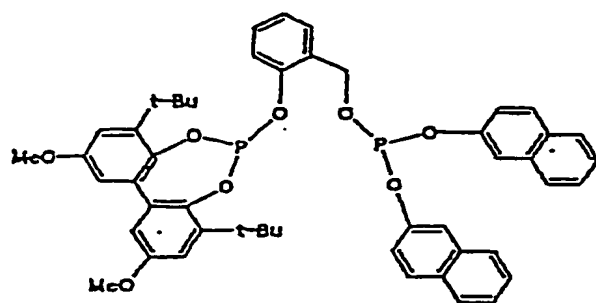


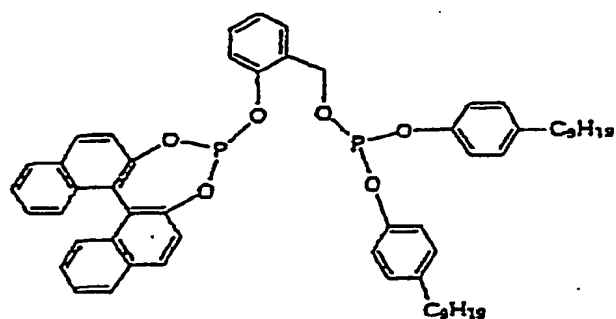
(50)

55

60

65

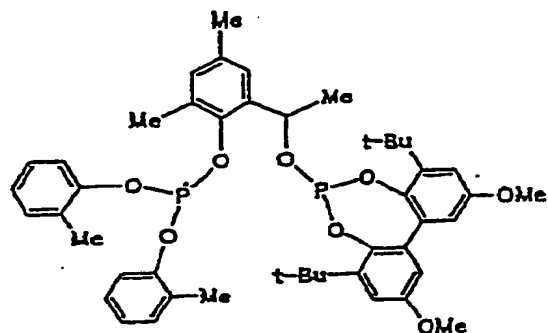




(56)

5

10

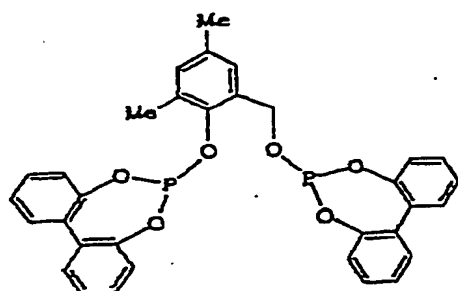


(57)

15

20

25

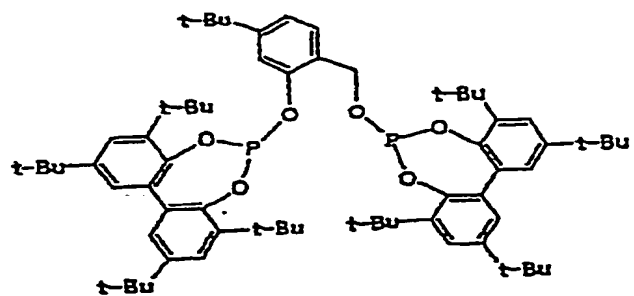


(58)

30

35

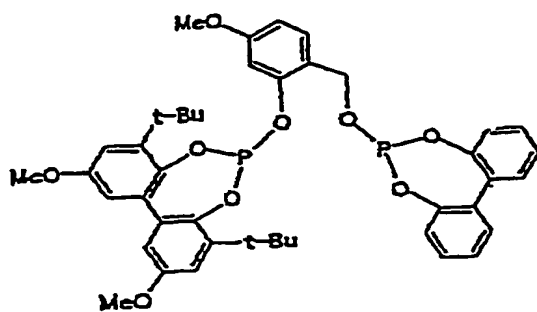
40



(59)

45

50

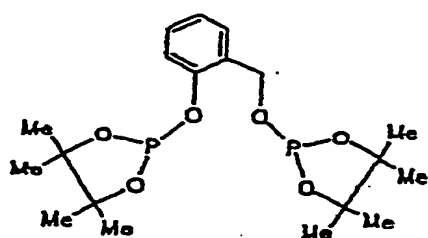
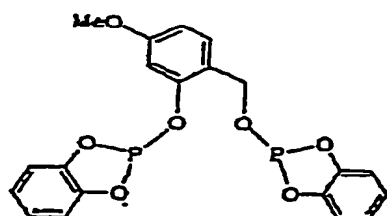
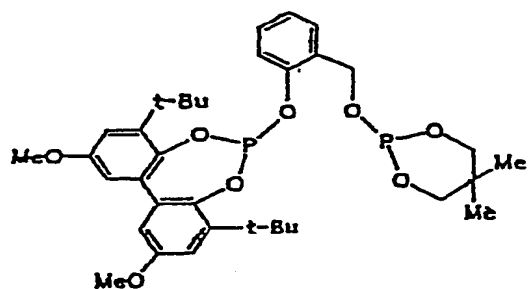
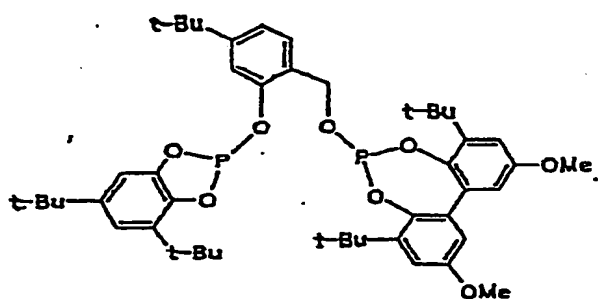
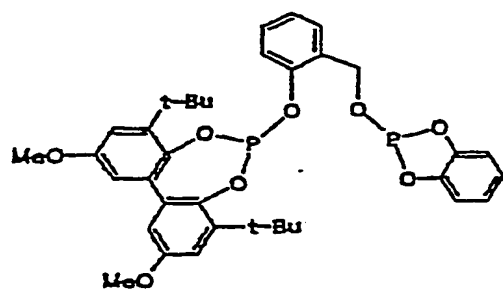


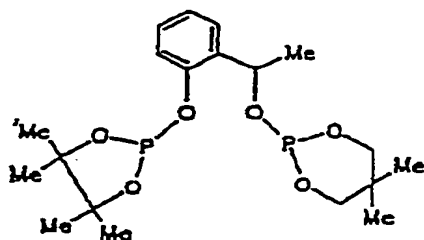
(60)

55

60

65





(66)

Nachfolgend wird ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Bisphosphitverbindung der Formel (I) beschrieben. Beispielsweise kann die Bisphosphitverbindung in einfacher Weise hergestellt werden durch ein Verfahren, bei dem (a) eine Phenolverbindung oder eine Alkoholverbindung mit Phosphortrichlorid in einem Lösungsmittel, wie Toluol, in Gegenwart eines HCl-Rezeptors, wie eines Amins, zur Bildung der korrespondierenden organischen Phosphormonochlorid-Zwischenverbindungen  $\text{ClP}(\text{OR}^1)(\text{OR}^2)$  und  $\text{ClP}(\text{OR}^3)(\text{OR}^4)$ , worin  $\text{R}^1$  bis  $\text{R}^4$  die in Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben, umgesetzt wird, und (b) die Zwischenverbindungen mit einer Hydroxyalkylphenolverbindung  $\text{HO}-\text{W}-\text{L}-\text{OH}$ , worin W und L wie oben in der Formel (I) definiert sind, in einem Lösungsmittel, wie Toluol, in Gegenwart eines HCl-Rezeptors, wie eines Amins, zur Bildung der korrespondierenden Bisphosphitverbindung umgesetzt werden.

Die strukturellen Merkmale der erfindungsgemäßen neuen nicht symmetrischen Bisphosphitverbindung bestehen darin, daß die vernetzte Struktur, welche die zwei Phosphoratome verbindet, nicht symmetrisch ist, und daß die Umgebung um das Phosphoratom auf einer Seite von derjenigen um das andere Phosphoratom verschieden ist. Daher sind die Umgebungen um die zwei Typen von Phosphoratomen sterisch und elektronisch voneinander verschieden. Solche Umgebungsunterschiede können beispielsweise durch den Unterschied in der chemischen Verschiebung beim  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum beobachtet werden. Wenn solche zwei Typen von Phosphoratomen mit dem gleichen Metallatom der Gruppe VIII zur Bildung eines Chelatkomplexes koordinieren, sind die Arten und Verhaltensweisen der Koordinatenbindungen zwischen dem Metall und den zwei Phosphoratomen voneinander verschieden. Solche Unterschiede spiegeln sich beispielsweise in einem Unterschied in den Linienbreiten eines jeden Peaks wider, welche im  $^{31}\text{P}$ NMR-Spektrum den zwei Typen von Phosphoratomen zuzuschreiben sind, wenn die erfindungsgemäße Bisphosphitverbindung zusammen mit Rhodium in einem geeigneten Lösungsmittel vorliegt.

Die neue erfindungsgemäße nicht symmetrische Bisphosphitverbindung kann als ein Ligand eines homogenen Metallkatalysators für zahlreiche organische Reaktionen verwendet werden. Sie ist insbesondere brauchbar zur Verwendung als ein konstituierendes Element eines Komplexkatalysators, der eine hohe katalytische Aktivität und Selektivität für ein geradkettiges Isomer als Aldehydprodukt in einer Hydroformylierungsreaktion ergibt, bei der eine olefinische Verbindung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Phosphitverbindung und ein Metall der Gruppe VIII enthaltenden Katalysators umgesetzt wird und wodurch eine Nebenreaktion aufgrund der Reduktion des Olefins kaum stattfindet.

Bei der Hydroformylierungsreaktion ist die Bisphosphitverbindung der Formel (I) als konstituierendes Element eines Komplexkatalysators brauchbar, welcher gleichzeitig (a) eine hohe katalytische Aktivität für die Hydroformylierungsreaktion, (b) eine hohe Selektivität für ein geradkettiges Isomer als resultierender Aldehyd und (c) die Unterdrückung der Olefin-Reduktionsreaktion zufriedenstellt. Unter den oben beschriebenen Phosphitverbindungen neigt eine solche, bei der der Abstand zwischen den zwei Phosphoratomen zu groß ist, beispielsweise eine solche, bei der in der obigen Formel (I) das X-Atom und das O-Atom durch mehr als 11 kovalente Bindungen über W und L voneinander getrennt sind, kaum zur Bildung einer Chelatkoordination an dem Rhodiumatom und ist demgemäß nicht geeignet für die Anwendung, wenn es erwünscht ist, (b) die Selektivität für ein Isomer eines Aldehyds und (c) die Unterdrückung der Olefin-Reduktionsreaktion in einem hohem Grad zu erfüllen. Bei einer besonders bevorzugten Struktur ist W in der obigen Formel (I) eine Arylgruppe, bei der zwei Kohlenstoffatome am aromatischen Ring, welche mit X und L verbunden sind, zueinander benachbart sind. Weiterhin ist es zur Aufrechterhaltung (a) der katalytischen Aktivität für die Hydroformylierungsreaktion, (b) der Selektivität für ein Aldehydisomer und (c) der Unterdrückung der Olefin-Reduktionsreaktion in einem hohen Ausmaß über einen langen Zeitraum bevorzugt, daß jedes von  $\text{R}^1$  bis  $\text{R}^4$  eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe, wie substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl, Naphthyl oder Anthracenyl, oder eine Gruppe der Struktur ist, bei der zwei Arylgruppen vernetzt sind, wie durch die obige Formel (III) angegeben. Eine besonders bevorzugte Struktur ist eine Phenylgruppe mit einer Kohlenwasserstoffgruppe zumindest an der o-Position, eine Beta-Phenylgruppe mit einer Kohlenwasserstoffgruppe zumindest an der 3-Position oder eine Struktur, worin  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  oder  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  an den entsprechenden o-Positionen über eine kovalente Bindung miteinander verbunden sind, wie durch die obige Formel (IV) angegeben.

Das erfindungsgemäße neue Bisphosphit ist strukturell unsymmetrisch, und die Arten und Verhaltensweisen der zwei Phosphoratome sind aufgrund der Nichtsymmetrie unterschiedlich, wodurch davon ausgegangen wird, daß ein durch eine Phosphitverbindung koordinierter Metallkomplex eine Reaktivität und Selektivität ergibt, welche unterschiedlich sind zu denjenigen, wie sie durch herkömmliche symmetrische Chelat-Ligandenkoordination an einen Metallkomplex erhältlich sind, wo die zwei Phosphoratome in der gleichen Umgebung vorliegen, da wahrscheinlich eine chemische Spezies gebildet wird, bei der eines der Phosphoratome vorübergehend vom Zentralatom dissoziiert ist.

Die als Ausgangsmaterial bei der erfindungsgemäßen Hydroformylierungsreaktion zu verwendende olefinische Verbindung unterliegt keiner besonderen Beschränkung, solange sie eine organische Verbindung mit

mindestens einer olefinischen Doppelbindung in ihrem Molekül ist. Insbesondere kann es sich dabei um beispielsweise Ethylen, Propylen, Buten, Butadien, Penten, Hepten, Hexadien, Octen, Octadien, Nonen, Decen, Hexadecen, Octadecen, Eicosen, Docosen, Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Cyclohexen, eine niedere Olefinmischung, wie eine Propylen/Buten-Mischung, eine n-Buten/2-Buten/Isobutylen-Mischung oder eine n-Buten/2-Buten/Isobutylen/Butadien-Mischung, in einer olefinischen Kohlenwasserstoff, wie eine Mischung aus Olefinoligomerisomeren, wie ein Dimer bis Tetramer eines niederen Olefins, wie Propylen, n-Buten oder Isobutylen, oder ein substituiertes Olefin, wie Acrylnitril, Allylalkohol, 1-Hydroxy-2,7-octadien, 3-Hydroxy-1,7-octadien, Ollyalkohol, 1-Methoxy-2,7-octadien, Methylacrylat, Methylmethacrylat oder Methyloleat, handeln. Es ist besonders bevorzugt, unter diesen eine olefinische Verbindung einzusetzen, welche aus der Propylen, Butene, Butadien, Octene, Nonene und Mischungen davon umfassenden Gruppe gewählt ist.

Eine Verbindung als Quelle für die Lieferung des Metalls der Gruppe VIII kann beispielsweise ein Hydrid, Halogenid, ein organisches Salz, anorganisches Salz, Oxid, eine Carbonylverbindung, eine Aminverbindung, eine Olefin-koordinierte Verbindung, eine Phosphin-koordinierte Verbindung oder eine Phosphit-koordinierte Verbindung eines Metalls der Gruppe VIII sein. Beispielsweise kann sie eine Rutheniumverbindung, wie Rutheniumtrichlorid, Tetraaminhydroxychlorrutheniumchlorid oder Dichlortris(triphenylphosphin)ruthenium, eine Palladiumverbindung, wie Palladiumacetat oder Palladiumchlorid, eine Osmiumverbindung, wie Osmiumtrichlorid, eine Iridiumverbindung, wie Iridiumtrichlorid oder Iridiumcarbonyl, eine Platinverbindung, wie Natriumhexachlorplatinat oder Kaliumplatinat, oder eine Kobaltverbindung, wie Dikobaltoctacarbonyl oder Kobaltstearat oder eine Rhodiumverbindung, wie Rhodiumtrichlorid, Rhodiumnitrat, Rhodiumacetat,  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ ,  $[\text{Rh}(\text{OAc})(\text{COD})]_2$ ,  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)$ ,  $[\text{Rh}(\mu-\text{S})(t\text{-Bu})(\text{CO})_2]_2$ , worin acac eine Acetylacetonatgruppe, Ac eine Acetylgruppe, COD 1,5-Cyclooctadien und t-Bu eine t-Butylgruppe bedeuten, sein. Die Quelle für das Metall der Gruppe VIII ist jedoch nicht auf diese speziellen Beispiele beschränkt.

Die Menge des Metalls der Gruppe VIII unterliegt keiner besonderen Beschränkung und es gibt lediglich eine Grenze unter dem Gesichtspunkt der katalytischen Aktivität und der ökonomischen Durchführbarkeit. Sie wird üblicherweise so gewählt, daß die Konzentration in der Hydroformylierungsreaktionszone innerhalb eines Bereichs von 0,05 mg bis 5 g, vorzugsweise von 0,5 mg bis 1 g, pro Liter des Lösungsmittels für die Umsetzung oder der olefinischen Verbindung, berechnet als Metall, liegt.

Die erfindungsgemäße Bisphosphitverbindung kann in der Weise verwendet werden, daß sie vorausgehend einen Komplex mit der obigen Metallverbindung der Gruppe VIII bilden kann. Der Komplex des Metalls der Gruppe VIII, welcher die Bisphosphitverbindung enthält, kann in einfacher Weise durch ein herkömmliches Verfahren zur Bildung eines Komplexes aus einer Gruppe VIII-Metallverbindung und der Bisphosphitverbindung hergestellt werden. In manchen Fällen können die Gruppe VIII-Metallverbindung und die Bisphosphitverbindung der Hydroformylierungsreaktionszone zugeführt werden, um dort den Komplex zu bilden.

Die Menge der erfindungsgemäßen Bisphosphitverbindung unterliegt keiner besonderen Beschränkung, und sie wird üblicherweise innerhalb eines Bereichs von etwa 0,5 bis 500 Mol, vorzugsweise 1 bis 100 Mol, pro Mol des Metalls der Gruppe VIII eingesetzt.

Die Verwendung eines Lösungsmittels für die Umsetzung ist für die Hydroformylierungsreaktion nicht wesentlich. Jedoch kann, falls erforderlich, ein gegenüber der Hydroformylierungsreaktion inertes Lösungsmittel verwendet werden. Spezielle Beispiele bevorzugter Lösungsmittel umfassen aromatische Kohlenwasserstoffverbindungen, wie Toluol, Xylol und Dodecylbenzol, Ketone, wie Aceton, Diethylketon und Methyläthylketon, Ether, wie Tetrahydrofuran und Dioxan, Ester, wie Ethylacetat und Di-n-octylphthalat, und hochsiedende Komponenten, welche als Nebenprodukte der Hydroformylierungsreaktion erzeugt werden, wie Aldehyd-Kondensationsprodukte.

Die Reaktionsbedingungen bei der erfindungsgemäßen Hydroformylierung können die gleichen sein, wie sie üblicherweise bislang angewandt werden. Das heißt, die Reaktionstemperatur wird gewöhnlicherweise innerhalb eines Bereichs von 15 bis 200°C, vorzugsweise 50 bis 150°C gewählt, und der Reaktionsdruck wird gewöhnlicherweise von atmosphärischem Druck bis 200 atm, vorzugsweise 5 bis 100 atm, weiterrzugsweise von 5 bis 50 atm, gewählt. Das Molverhältnis von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid ( $\text{H}_2/\text{CO}$ ) wird üblicherweise innerhalb eines Bereichs von 10/1 bis 1/10, vorzugsweise 1/1 bis 6/1 gewählt. Das Hydroformylierungsreaktionssystem kann ein kontinuierliches System oder ein diskontinuierliches System sein, welches beispielsweise in einem Reaktor vom Rührtyp oder einem Reaktor vom Typ einer bläschenbildenden Säule durchgeführt wird.

Bei einem System, bei dem die erfindungsgemäße neue Bisphosphitverbindung eingesetzt wird, können, nach Abtrennung des gebildeten Aldehyds durch ein Verfahren, wie die Destillation, eine das Metall der Gruppe VIII und die Bisphosphitverbindung enthaltende, rückgewonnene Lösung, dazu verwendet werden, die Hydroformylierungsreaktion einer olefinischen Verbindung weiter durchzuführen. Weiterhin können im Falle der kontinuierlichen Umwandlung der olefinischen Verbindung zu Aldehyd ein Teil oder das gesamte resultierende Aldehyd abgetrennt und die restliche Flüssigkeit kontinuierlich dem Hydroformylierungsreaktor rückgeführt werden.

Die vorliegende Erfindung wird nachfolgend unter Bezugnahme auf Beispiele näher erläutert.

#### Beispiel 1

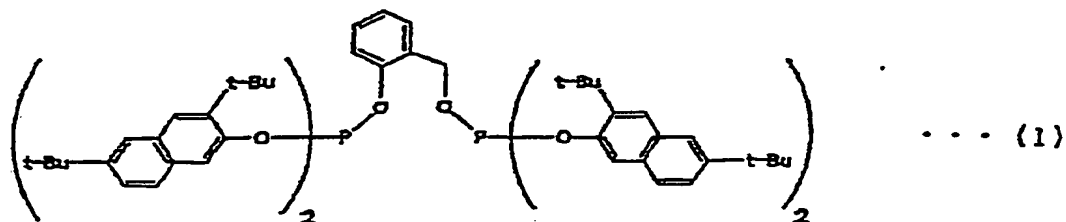
##### Herstellung von Bisphosphitverbindungen (1) bis (11)

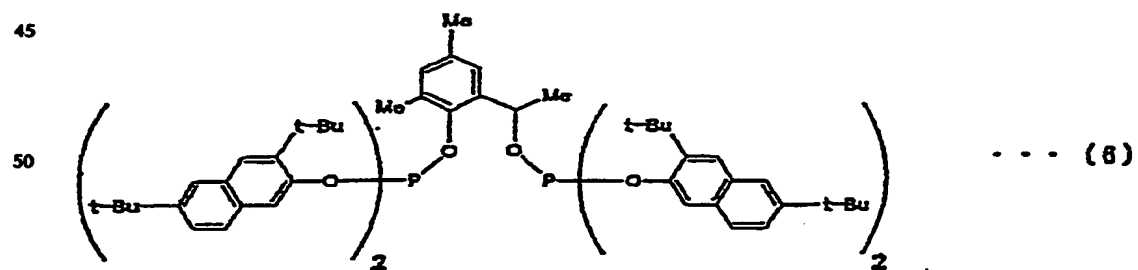
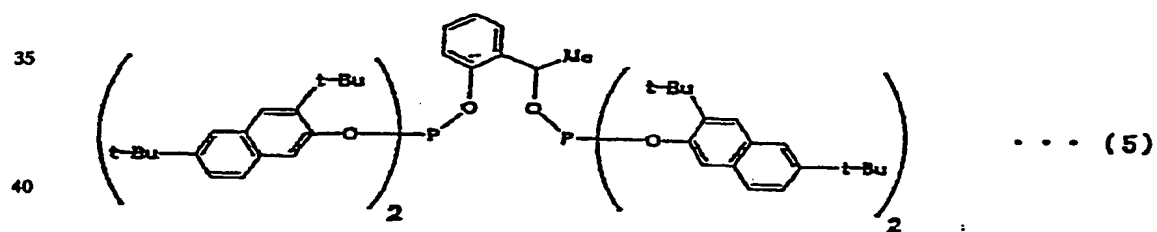
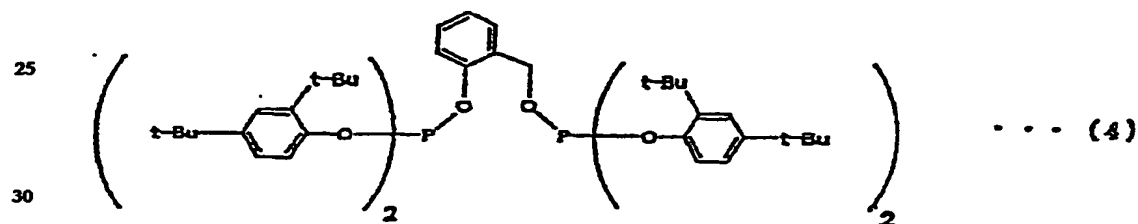
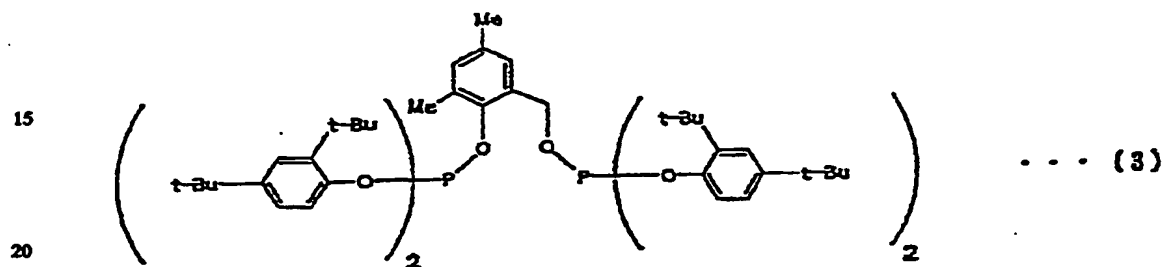
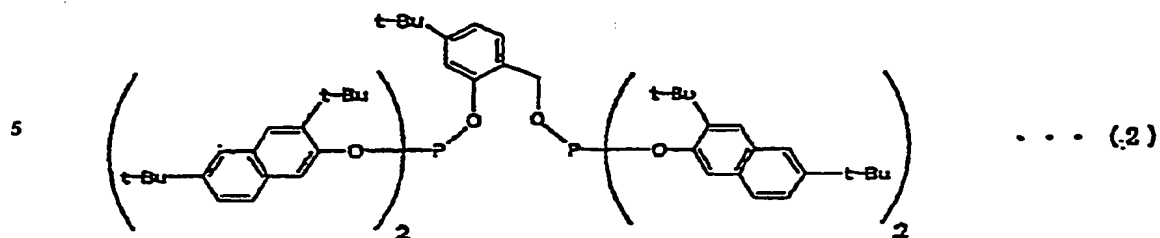
Eine Lösung, bei der 12,3 g (48 mmol) 3,6-Di-t-butyl-2-naphthol und 5,83 g (58 mmol) Triethylamin in etwa 50 ml Toluol gelöst sind, wurde tropfenweise bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von etwa 0,5 Stunden unter Rühren zu einer Toluollösung gegeben, bei der 3,30 g (24 mmol)  $\text{PCl}_3$  in etwa 100 ml Toluol gelöst sind. Nach der tropfenweisen Zugabe wurde das Rühren während etwa 1 Stunde weitergeführt. Zu der so erhaltenen, Phosphorchloridit-Zwischenverbindungen enthaltenden Reaktionslösung wurde dann tropfenweise eine Lösung



bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von etwa 0,5 Stunden unter Rühren gegeben, bei der 1,5 g (12 mMol) 2-Hydroxymethylphenol und 2,9 g (29 mMol) Triethylamin in etwa 50 ml Toluol gelöst sind. Nach der tropfenweisen Zugabe wurde das Rühren während etwa 1 Stunde weitergeführt. Dann wurde als Nebenprodukt gebildetes, festes Triethylaminhydrochlorid durch Filtration abgetrennt und das Filtrat durch Vakuumdestillation eingedampft, um ein Rückstandsöl zu erhalten. Der Feststoff wurde mit Aceton extrahiert und rekristallisiert, wobei Bisphosphit (1) als farbloser pulverförmiger Feststoff erhalten wurde.

Die Bisphosphitverbindungen (2), (5), (6) und (8) wurden in gleicher Weise wie bei der Bisphosphitverbindung (1) hergestellt, mit der Ausnahme, daß anstelle von 2-Hydroxymethylphenol, 2-Hydroxymethyl-5-t-butylphenol, 2-(1-Hydroxyethyl)phenol, 2-(1-Hydroxyethyl)-4,6-dimethylphenol bzw. 3-Hydroxymethyl-2-naphthol verwendet wurden. Weiterhin wurde die Bisphosphitverbindung (3) in gleicher Weise wie bei der Bisphosphitverbindung (1) hergestellt, mit der Ausnahme, daß anstelle von 3,6-Di-t-butyl-2-naphthol, 2,4-Di-t-butylphenol und anstelle von 2-Hydroxymethylphenol 2-Hydroxymethyl-4,6-dimethylphenol verwendet wurden. Weiterhin wurden die Bisphosphitverbindungen (4), (7) und (9) in gleicher Weise wie bei der Bisphosphitverbindung (1) hergestellt, mit der Ausnahme, daß anstelle von 3,6-Di-t-butyl-2-naphthol 2,4-Di-t-butylphenol, 3,3'-Di-t-butyl-5,5'-dimethoxy-2,2'-bisphenol bzw. 2-Isopropylphenol verwendet wurden. Des weiteren wurden die Bisphosphitverbindungen (10) und (11) in gleicher Weise wie bei der Bisphosphitverbindung (5) hergestellt, mit der Ausnahme, daß anstelle von 3,6-Di-t-butyl-2-naphthol, 2-Isopropylphenol bzw. 2-Isopropyl-5-methylphenol verwendet wurden.

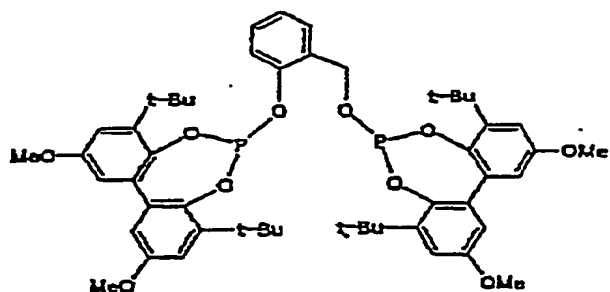




55

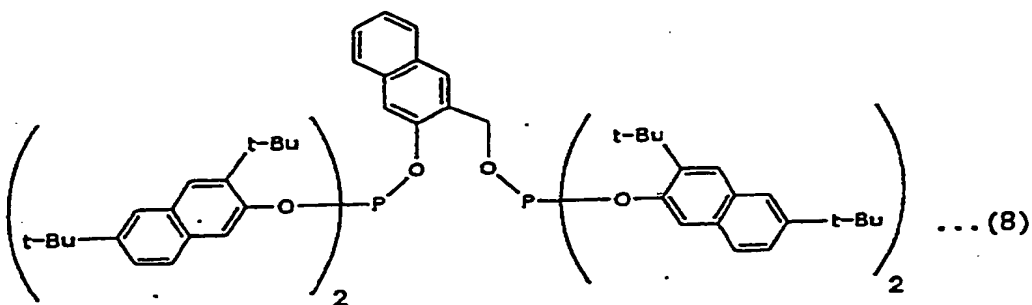
60

65



... (7)

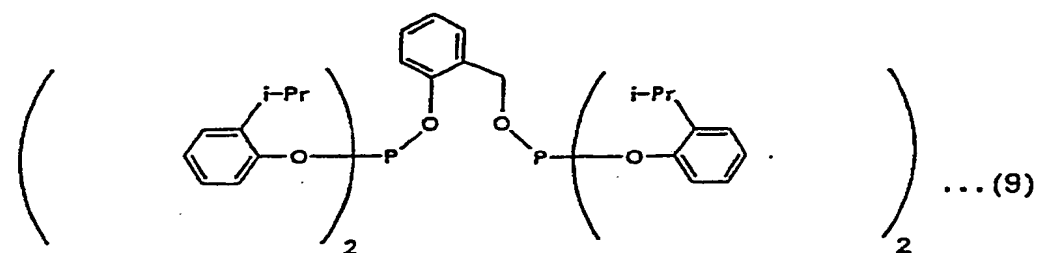
5



... (8)

10

15



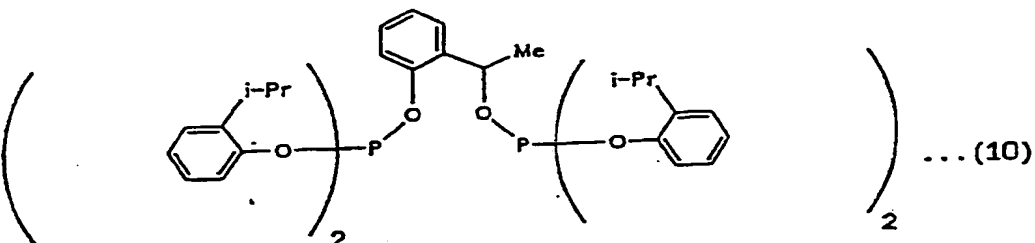
... (9)

20

25

30

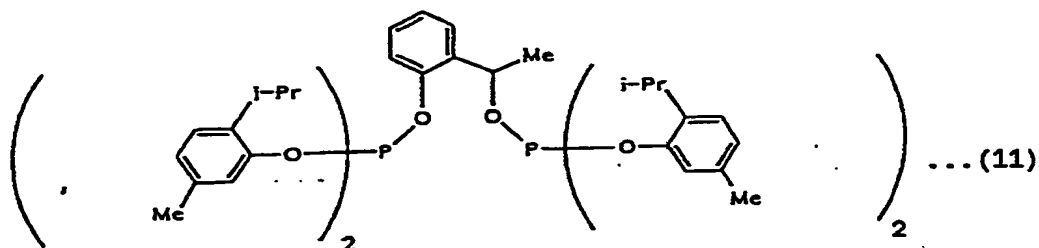
35



... (10)

40

45



... (11)

50

55

Die Strukturen der Bisphosphitverbindungen (1) und (2) wurden durch  $^{31}\text{P}$ -NMR (kernmagnetische Resonanzspektrophotometrie) (unter Verwendung der Einheit 300, hergestellt von Valian Company), die Elementaranalyse und durch Massenspektrometrie bestätigt. Weiterhin wurde benso hinsichtlich den Bisphosphitverbindungen (3) bis (11) durch  $^1\text{H}$ -NMR und  $^{31}\text{P}$ -NMR (unter Verwendung der Einheit 300, hergestellt von Valian Company) bestätigt, daß die erwünschten Verbindungen erhalten wurden. Die analytischen Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

65

Tabelle 1

Ligand	Elementaranalyse (%)			Molekulargewicht a)	<sup>31</sup> P-NMR a) (ppm)
	C	H	P		
(1)	Gefunden	8,21	5,08	1205	125,4 128,2
	Berechnet	8,19	5,14	1205b)	
(2)	Gefunden	8,56	4,74	1261	125,1 127,9
	Berechnet	8,47	4,91	1261b)	
(3)					127,5 136,7
(4)					126,8 129,9
(5)					128,7 128,9
(6)					134,5 135,6
(7)					135,4 135,9
(8)					125,6 137,9
(9)					129,8 130,7
(10)					130,4 130,6
(11)					130,56 130,57

a) SIMS-Messung.

b) Der berechnete Wert des Molekulargewichts wurde aus der Masse des stabilsten Isotops berechnet.

c) Chemische Verschiebung basierend auf Phosphorsäure

## Beispiel 2

In einen nichtrostenden Stahlautoklaven vom Typ Kopf- und Bodenrührung mit einer Innenkapazität von 200 ml wurden 55 ml Toluol als Lösungsmittel, 5 ml n-Heptan als innerer Standard, 40 mg  $[\text{Rh}(\text{OAc})(\text{CO})]_2$  und 4 Mol pro Mol des Rhodiumatoms der asymmetrischen Bisphosphitverbindung (1) (Molverhältnis von P/Rh = 8) unter einer Stickstoffatmosphäre eingeführt und dann der Autoklav verschlossen. Das Innere des Autoklaven wurde dreimal mit 10 kg/cm<sup>2</sup> G Stickstoffgas gespült, dann wurde der Druck auf 0 kg/cm<sup>2</sup> G Stickstoffgas verringert. Dann wurden 4,5 g Propylen eingespritzt. Die Temperatur wurde auf 70°C erhöht und es wurde sofort Synthesegas ( $\text{H}_2/\text{CO} = 1$ ) eingespritzt, so daß der Gesamtdruck in dem Autoklaven 9 kg/cm<sup>2</sup> G einschließlich des Drucks des Propylens selbst erreichte, um die Umsetzung zu initiieren. Die Umsetzung wurde 3 Stunden fortgeführt, während Synthesegas, das während der Umsetzung verbraucht wurde, durch ein n Druckakkumulator über eine zweite Druck-R g leinrichtung ergänzt wurde, um ständig den Gesamtdruck in d m

Reaktor auf einem Wert von 9 kg/cm<sup>2</sup> G zu halten. Nach Vervollständigung der Umsetzung wurde der Reaktor auf Raumtemperatur gekühlt und die Gasphase sowie die Flüssigphase in dem Autoklaven gesammelt und der Analyse der entsprechenden Komponenten durch Gaschromatographie unterzogen. Die Ausbeute des erwünschten n-Butyraldehyds betrug 87,4%, und die Ausbeute an dem Nebenprodukt Propan betrug 0,6 %.

### Beispiel 3

Die Hydroformylierungsreaktion von Propylen wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 2 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß anstelle der asymmetrischen Bisphosphitverbindung (1) die asymmetrische Bisphosphitverbindung (3) verwendet wurde. Die Ausbeute des erwünschten n-Butyraldehyds betrug 82,4% und die Ausbeute des Nebenprodukts Propan betrug 0,5%.

### Beispiel 4

Die Hydroformylierungsreaktion von Propylen wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 2 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß anstelle der asymmetrischen Bisphosphitverbindung (1) die asymmetrische Bisphosphitverbindung (3) verwendet wurde und die Reaktionszeit auf 5 Stunden geändert wurde. Die Ausbeute des erwünschten n-Butyraldehyds betrug 81,6 % und die Ausbeute des Nebenprodukts Propan betrug 0,3%.

### Beispiele 5 bis 9

Die Hydroformylierungsreaktion von Propylen wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 2 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß die Reaktionstemperatur, die Reaktionszeit und der Ligand wie in Tabelle 3 gezeigt geändert wurden, wobei die in Tabelle 3 gezeigten Ergebnisse erhalten wurden.

### Beispiel 10

Die Hydroformylierungsreaktion von Propylen wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 2 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß die Reaktionstemperatur auf 100°C geändert, der Gesamtdruck in dem Autoklaven auf 10 kg/cm<sup>2</sup> G geändert und die Reaktionszeit auf eine Stunde geändert wurden. Durch Erhöhen der Reaktionstemperatur war es möglich, den erwünschten n-Butyraldehyd in einer kurzen Reaktionszeit bei einer hohen Ausbeute von 87,2% zu erhalten. Trotz der hohen Reaktionstemperatur war die Ausbeute des Nebenprodukts Propan so gering wie 1,1%.

### Beispiel 11

Die Hydroformylierungsreaktion von Propylen wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 10 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß anstelle der asymmetrischen Bisphosphitverbindung (1) die asymmetrische Bisphosphitverbindung (2) verwendet wurde. Die Ausbeute des erwünschten n-Butyraldehyds betrug 87,9% und die Ausbeute des Nebenprodukts Propan betrug 1,1%.

### Beispiel 12

Die Hydroformylierungsreaktion von Propylen wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 10 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß anstelle der asymmetrischen Bisphosphitverbindung (1) die asymmetrische Bisphosphitverbindung (4) verwendet wurde und die Reaktionszeit auf 2 Stunden geändert wurde. Die Ausbeute des erwünschten n-Butyraldehyds betrug 88,8 % und die Ausbeute des Nebenprodukts Propan betrug 1,5%.

### Beispiel 13

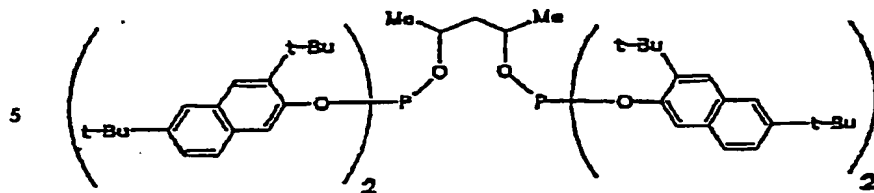
Die Hydroformylierungsreaktion von Propylen wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 10 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß anstelle der asymmetrischen Bisphosphitverbindung (1) die asymmetrische Bisphosphitverbindung (5) verwendet und die Reaktionszeit auf 3 Stunden geändert wurde. Die Ausbeute des erwünschten n-Butyraldehyds betrug 93,7% und die Ausbeute des Nebenprodukts Propan betrug 0,9%.

### Vergleichsbeispiel 1

#### Herstellung symmetrischer Bisphosphitverbindungen (A) und (B)

Das symmetrische Bisphosphit (A) wurde in gleicher Weise wie die Bisphosphitverbindung (1) hergestellt, mit der Ausnahme, daß anstelle von 2-Hydroxymethylphenol 1,3-Propandiol verwendet wurde. Weiterhin wurde das symmetrische Bisphosphit (B) in gleicher Weise wie die Bisphosphitverbindung (1) hergestellt, mit der Ausnahme, daß 2,4-Pentandiol verwendet wurde.

(B)



## Vergleichsbeispiel 2

Die Hydroformylierungsreaktion von Propylen wurde in gleicher Weise wie bei Beispiel 2 durchgeführt mit der Ausnahme, daß anstelle der asymmetrischen Bisphosphitverbindung (1) die symmetrische Bisphosphitverbindung (A) verwendet wurde. Die Ausbeute des erwünschten n-Butyraldehyds betrug 86,8%, die Ausbeute des Nebenprodukts Propan war jedoch so hoch wie 2,3%.

## Vergleichsbeispiel 3

Die Hydroformylierungsreaktion von Propylen wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 2 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß anstelle der asymmetrischen Bisphosphitverbindung (1) die symmetrische Bisphosphitverbindung (B) verwendet wurde. Die Ausbeute des erwünschten n-Butyraldehyds betrug 79,3%, und die Ausbeute des Nebenprodukts Propan betrug 1,7%.

## Vergleichsbeispiel 4

Die Hydroformylierungsreaktion von Propylen wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 5 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß anstelle der asymmetrischen Bisphosphitverbindung (1) die symmetrische Bisphosphitverbindung (A) verwendet wurde. Die Ausbeute des erwünschten n-Butyraldehyds betrug 90,7%, die Ausbeute des Nebenprodukts Propan war jedoch so hoch wie 2,5%.

## Vergleichsbeispiel 5

Die Hydroformylierungsreaktion von Propylen wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 5 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß anstelle der asymmetrischen Bisphosphitverbindung (1) die symmetrische Bisphosphitverbindung (B) verwendet wurde. Die Ausbeute des erwünschten n-Butyraldehyds betrug 82,4%, die Ausbeute des Nebenprodukts Propan war jedoch so hoch wie 3,5%.

Die Ergebnisse der Beispiel 2 bis 13 und Vergleichsbeispiel 2 bis 5 sind in der Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 2

	Reaktions- temperatur (°C)	Reaktions- zeit (h)	Ligand	Ausbeute an n-Butyraldehyd (%)	Ausbeute an Nebenprodukt Propan (%)	5
Beispiel 2	70	3	Asymmetrisch (1)	87,4	0,6	
Beispiel 3	70	3	Asymmetrisch (2)	82,4	0,5	10
Beispiel 4	70	5	Asymmetrisch (3)	81,6	0,3	
Beispiel 5	70	4	Asymmetrisch (8)	84,6	0,3	
[ Beispiel 5	70	3	Asymmetrisch (8)	78,6	0,2]*	15
Beispiel 6	70	1.5	Asymmetrisch (9)	71,4	0,1	
Beispiel 7	70	2	Asymmetrisch (10)	84,7	0,3	20
Beispiel 8	70	2	Asymmetrisch (11)	75,3	0,3	
Beispiel 9	90	1.3	Asymmetrisch (6)	93,5	0,2	25
Beispiel 10	100	1	Asymmetrisch (1)	87,2	1,1	
Beispiel 11	100	1	Asymmetrisch (2)	87,9	1,1	
Beispiel 12	100	2	Asymmetrisch (4)	88,8	1,5	30
Beispiel 13	100	3	Asymmetrisch (5)	93,7	0,9	
Vergleichsbeispiel 2	70	3	Symmetrisch (A)	86,8	2,3	35
[ Vergleichsbeispiel 2	70	2	Symmetrisch (A)	41,7	1,1]*	
[ Vergleichsbeispiel 2	70	1.5	Symmetrisch (A)	50,2	1,3]*	40
Vergleichsbeispiel 3	70	3	Symmetrisch (B)	79,3	1,7	
Vergleichsbeispiel 4	100	1	Symmetrisch (A)	90,7	2,5	
Vergleichsbeispiel 5	100	1	Symmetrisch (B)	82,4	3,5	45

\* Ergebnisse bei einem Zwischenpunkt der Umsetzung, welche auf Basis des während der Reaktion aufgezeichneten Synthesegasverbrauchs hergeleitet sind.

50

Aus den Ergebnissen in Tabelle 2 ist ersichtlich, daß es bei Verwendung der erfindungsgemäßen asymmetrischen Bisphosphitverbindungen (Beispiele) möglich ist, die Ausbeute an Propan, das durch die Reduktion der olefinischen Verbindung als Nebenprodukt gebildet wird, zu regulieren bzw. zu unterdrücken, verglichen mit der Verwendung symmetrischer Bisphosphitverbindungen (Vergleichsbeispiele).

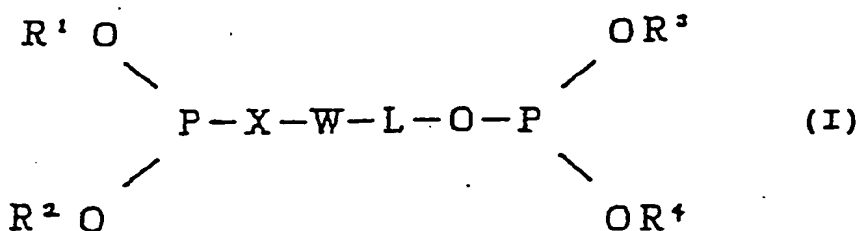
Die erfindungsgemäße, neue asymmetrische Bisphosphitverbindung zeigt eine hohe katalytische Aktivität und eine hohe Selektivität für ein geradkettiges Isomer als Aldehydprodukt bei der Hydroformylierungsreaktion und ist in der Lage, die Nebenreaktion, das heißt die Reduktion der olefinischen Verbindung zu unterdrücken, wodurch die Hydroformylierungsreaktion in industriell vorteilhafter Weise durchgeführt werden kann.

60

#### Patentansprüche

##### 1. Bisphosphitverbindung der folgenden Formel (I)

65



worin bedeuten:

W eine substituierte oder unsubstituierte Arylengruppe,

L eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl- oder Alkenylengruppe,

X ein Sauerstoffatom,

R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup>, welche gleich oder verschieden sind, jeweils eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Arylalkyl- oder alicyclische Gruppe, oder R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> und/oder R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> sind unter Bildung eines Rings miteinander verbunden.

2. Bisphosphitverbindung nach Anspruch 1, wobei W in der Formel (I) eine Arylengruppe ist, wobei zwei Kohlenstoffatome eines aromatischen Rings, welche mit X und L verbunden sind, zueinander benachbart sind.

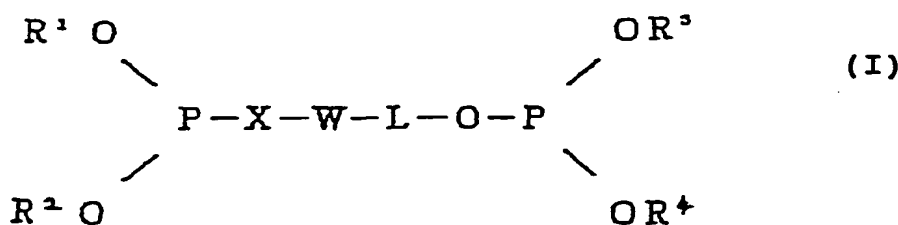
3. Bisphosphitverbindung nach Anspruch 1 oder 2, wobei W in der Formel (I) eine substituierte oder unsubstituierte Phenyl- oder Naphthylengruppe ist.

4. Bisphosphitverbindung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei L in der Formel (I) eine Alkylengruppe ist.

5. Bisphosphitverbindung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> in der Formel (I) jeweils eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe ist.

6. Bisphosphitverbindung nach Anspruch 5, wobei R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> in der Formel (I) jeweils eine Phenylgruppe mit einer Kohlenwasserstoffgruppe zumindest an der o-Position, oder eine (3-Naphthylgruppe mit einer Kohlenwasserstoffgruppe zumindest an der 3-Position ist.

7. Verfahren zur Herstellung von Aldehyden, umfassend die Umsetzung einer olefinischen Verbindung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines ein Metall der Gruppe VIII und eine Phosphitverbindung enthaltenden Katalysators zur Erzielung der korrespondierenden Aldehyde, wobei als Phosphitverbindung eine Bisphosphitverbindung der folgenden Formel (I) verwendet wird:



worin bedeuten:

W eine substituierte oder unsubstituierte Arylengruppe,

L eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl- oder Alkenylengruppe,

X ein Sauerstoffatom,

R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup>, welche gleich oder verschieden sind, jeweils eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Arylalkyl- oder alicyclische Gruppe, oder R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> und/oder R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> sind unter Bildung eines Rings miteinander verbunden.

8. Verfahren zur Herstellung von Aldehyden nach Anspruch 7, wobei in der Formel (I) W eine Arylengruppe ist, worin zwei Kohlenstoffatome an einem aromatischen Ring, welche mit X und L verbunden sind, zueinander benachbart sind, L eine Alkylengruppe ist und R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> jeweils eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe ist.

9. Verfahren zur Herstellung von Aldehyden nach Anspruch 7 oder 8, wobei in der Formel (I) W eine substituierte oder unsubstituierte Phenyl- oder Naphthylengruppe ist, L eine C<sub>1-6</sub>-Alkylengruppe ist und R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> jeweils eine Phenylgruppe mit einer Kohlenwasserstoffgruppe zumindest an der o-Position oder eine (3-Naphthylgruppe mit einer Kohlenwasserstoffgruppe zumindest an der 3-Position ist.

10. Verfahren zur Herstellung von Aldehyden nach mindestens einem der Ansprüche 7 bis 9, wobei es sich bei der olefinischen Verbindung um Propylen, Butene, Butadien, Octene, Nonene oder eine Mischung daraus handelt.